



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10207057 A**(43) Date of publication of application: **07 . 08 . 98**

(51) Int. Cl.

G03F 7/023
G03F 7/004
G03F 7/022
G03F 7/033
H01L 21/027

(21) Application number: **09027211**(22) Date of filing: **27 . 01 . 97**(71) Applicant: **JSR CORP**

(72) Inventor: **OTA TOSHIYUKI**
OTA KATSU
SANO KIMIYASU
SATO HOZUMI

(54) **POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the positive photosensitive composition good in adhesion to a substrate at the time of development and resistance to a plating liquid and superior in wettability by the plating liquid and developability with an alkaline solution and strippability of the nonexposed parts of the resist from the substrate and suitable to forming a thick film as a material for forming a bump.

SOLUTION: This positive photoresist composition

comprises (A) 100 pts.wt. of an alkali-soluble novolak resin; (B) 5-50 pts.wt. of an alkali-soluble acrylic resin comprising 10-80weight% radically polymerizable monomer units each having an alcoholic hydroxyl group and 3-50weight% radically polymerizable monomer units each having a carboxyl group and/or a radically polymerizable monomer units each having phenolic hydroxyl group; (C) 5-100 pts.wt. of a compound having a quinonediazido group; and (D) a solvent.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-207057

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月7日

| | | |
|---------------------------|-------|------------------------------|
| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | F I |
| G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 | G 0 3 F 7/023 5 1 1 |
| 7/004 | 5 0 1 | 7/004 5 0 1 |
| 7/022 | | 7/022 |
| 7/033 | | 7/033 |
| H 0 1 L 21/027 | | H 0 1 L 21/30 5 0 2 R |
| | | 審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 11 頁) |

(21) 出願番号 特願平9-27211

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月27日

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 大田 利幸

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 太田 克

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(72) 発明者 佐野 公康

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合
成ゴム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 岩見谷 周志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 現像時の基板との密着性と耐メッキ液性が良好である上に、メッキ液による濡れ性、アルカリ現像液による現像性、レジスト未露光部の基板からの剥離性に優れ、バンプ形成用材料として好適な厚膜形成に適するポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性のノボラック樹脂100重量部に対して、(B) アルコール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位10～80重量%、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物単位および/またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位3～50重量%を構成単位として含むアルカリ可溶性のアクリル樹脂5～50重量部、(C) キノンジアジド基含有化合物5～100重量部、および(D) 溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) アルカリ可溶性のノボラック樹脂100重量部に対して、(B) アルコール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位10～80重量%、カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物単位および／またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位3～50重量%を構成単位として含むアルカリ可溶性のアクリル樹脂5～50重量部 (C) キノンジアジド基含有化合物5～100重量部、および (D) 溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトレジスト組成物に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うバンプ形成、配線形成、層間絶縁層、回路保護膜、および精密部品加工・製造などのフォトファブリケーションに好適なアルカリ現像可能な厚膜用ポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】フォトファブリケーションとは、感光性樹脂組成物を加工物表面に塗布し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術の単独、あるいは組み合わせにより各種精密部品を製造する技術の総称であり、現在の精密微細加工技術の主流となっている。

【0003】近年、電子機器のダウンサイジングに伴い、LSIの高集積化およびASIC化が急激に進んでおり、LSIを電子機器に搭載するための多ピン薄膜実装が求められ、TAB方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる高さ20μm以上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらなるLSIの小型化に対応してバンプの高精度化がより一層必要になってきている。

【0004】このようなバンプを形成するときに使用されるバンプ形成用材料として厚膜レジストが用いられる。厚膜レジストとは基板の上におおむね20μm以上の膜厚を形成できるレジストを意味する。この厚膜ポジレジストに対する要求項目としては、20μm以上の膜厚を形成できること、基板に対する密着性を有すること、バンプを形成するためのメッキを行う際に、耐メッキ液性およびメッキ液に対する良好な濡れ性を有していること、かつメッキを行った後には剥離液により容易に剥離されることが求められる。

【0005】これに対し、従来、バンプ形成用ポジレジストでは、フォトリソグラフィにおける現像時の基板

との密着性と耐メッキ液性に於いても満足できるものではなかった。現像時に基板との密着性が乏しいと、バンプを形成するためのパターンサイズが微細化するにつれ、レジストパターンが現像時に基板から脱落する問題が生じる。また、耐メッキ液性が低いとメッキ液浸漬時にレジストパターンの変形や、ひび割れ等の問題が生じる（『表面技術、Vol. 46, No. 9, 775～777, 1995』参照）。

【0006】

- 10 【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題を解決し、現像時の基板との密着性と耐メッキ液性が良好である上に、メッキ液による濡れ性、アルカリ現像液による現像性、レジスト未露光部の基板からの剥離性に優れ、バンプ形成用材料として好適な厚膜形成に適するポジ型フォトレジスト組成物を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決する手段として、(A) アルカリ可溶性のノボラック樹脂100重量部に対して、(B) アルコール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位10～80重量%、カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物単位および／またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位3～50重量%を構成単位として含むアルカリ可溶性のアクリル樹脂5～50重量部 (C) キノンジアジド基含有化合物5～100重量部、および (D) 溶剤を含有するポジ型フォトレジスト組成物を提供するものである。

【0008】以下、本発明の組成物について説明する。

【発明の好適な形態】

- 30 (A) ノボラック樹脂：本発明に用いられるノボラック樹脂 (A) は、フェノール性水酸基を持つ芳香族化合物（以下、単に「フェノール類」という）とアルデヒド類とを、好ましくはフェノール類1モルに対しアルデヒド類0.7～1モルの割合で触媒下で付加縮合させることにより得られる。この際使用されるフェノール類としては、例えばフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、3,6-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、p-フェニルフェノール、レゾルシノール、ホドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロログリシノール、ヒドロキシジフェニル、ビスフェノールA、没食子酸、没食子酸エステル、α-ナフトール、β-ナフトール等が挙げられる。またアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、
- 40
- 50

ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。付加縮合反応時の触媒として、特に限定されるものではないが例えば酸触媒では、塩酸、硝酸、硫酸、蟻酸、蔞酸、酢酸等が使用される。

【0009】(B)アクリル樹脂：本発明に用いられるアルカリ可溶性のアクリル樹脂は、アルコール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位と、カルボキシル基および／またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位を含有するものである。本発明において、「単位」とは、ラジカル重合性化合物がラジカル重

合した後の構造を示すものである。
【0010】ここで、アルコール性水酸基を有するラジカル重合性化合物としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、グリセロールモノメタクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを例示することができ、好ましくは、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートである。これらの化合物は一種単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。

【0011】カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸；2-マレインロイルオキシエチルメタクリレート、2-サクシノロイルオキシエチルメタクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチルメタクリレートなどのカルボキシル基およびエステル結合を有するメタクリル酸誘導体などを例示することができ、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチルメタクリレートである。これらの化合物は一種単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。

【0012】フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物としては、例えば3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、ビニル-4-ヒドロキシベンゾエート、3-イソプロペニルフェノール、4-イソプロペニルフェノール等のフェノール性水酸基を有するビニル系モノマーなどが使用できる。これらの化合物は一種単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中では4-イソプロペニルフェノールが好ましい。

【0013】本発明に用いられるアルカリ可溶性のアクリル樹脂中における、水酸基を有するラジカル重合性化合物単位は、10～80重量%の範囲が好ましく、より好ましくは20～60重量%である。80重量%を超えるとレジストの現像性が悪化する傾向があり、10重量部未満では、アクリル樹脂のノボラック樹脂溶液に対する相溶性が低くなり均一なレジスト溶液が得られない。

【0014】また、本発明に用いられるアルカリ可溶性のアクリル樹脂中における、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物および／またはフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物単位は、それら一種単独であるいは、2種以上組み合わせた場合はその合計で3～50重量%であり、好ましくは5～40重量%である。3重量%未満であると、アクリル樹脂のアルカリ溶解性が低下し、現像後に膜残りを生じ十分な現像性を得ることができない。逆に50重量%を超えると、現像後の残膜率やメッキ耐性が悪化する傾向がある。

【0015】さらに、本発明に用いられるアルカリ可溶性のアクリル樹脂中は、機械的特性を適度にコントロールする目的で他のラジカル重合性化合物を単量体単位として含むことができる。ここで、「他の」とは、前出のラジカル重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。このようなラジカル重合性化合物としては、好ましくは(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、

(メタ)アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、ビニル基含有芳香族化合物類、共役ジオレフィン類、ニトリル基含有重合性化合物、塩素含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、脂肪酸ビニル類などを挙げることができる。具体的には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレンなどのビニル基含有芳香族化合物類；1,3-ブタジエン、イソプレン、1,4-ジメチルブタジエンなどの共役ジオレフィン類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類を用いることができる。これらの化合物は一種単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができ、これらのうち、スチレン、および(メタ)アクリル酸エステル、特にメチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレートなどが好ましい化合物として挙げることができる。本発明に用いられるアルカリ可溶性のアクリル樹脂中に占める他のラジカル重合性化合物からなる単量体単位は、60重量%未満が好ましく、より好ましくは50重量%未満である。

【0016】本発明に用いられるアルカリ可溶性のアクリル樹脂(B)を合成する際に用いられる重合溶媒とし

ては、例えばメタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

【0017】また、本発明に用いられる（B）アルカリ可溶性のアクリル樹脂を合成する際に用いられる重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, -ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシビバレート、1, 1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノンなどの有機過酸化物および過酸化水素などを挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせるとドックス型の開始剤としても良い。

【0018】本発明組成物においては、この（B）成分は、前記（A）成分のノボラック樹脂100重量部に対し、5～50重量部、好ましくは10～40重量部の範囲で配合するのが望ましい。この配合量が5重量部未満では、メッキ時にクラックが生じるなど耐メッキ液性が

低下し、50重量部を超えると形成されるレジスト膜の均質性が低下し、解像性が劣化する傾向がみられる。

【0019】（C）キノンジアジド基含有化合物；本発明の組成物を構成するキノンジアジド基含有化合物

（C）としては、例えば（I）2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシ-2'-メチルベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 5-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 5', 6-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 3', 4, 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノンなどのポリヒドロキシベンゾフェノン類、（II）ビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）メタン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）メタン、2-（4-ヒドロキシフェニル）-2-（4'-ヒドロキシフェニル）プロパン、2-（2, 4-ジヒドロキシフェニル）-2-（2', 4'-ジヒドロキシフェニル）プロパン、2-（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）-2-（2', 3', 4'-トリヒドロキシフェニル）プロパン、4, 4'-{1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エチリデン}ビスフェノール、3, 3'-ジメチル-{1-[4-[2-(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エチリデン}ビスフェノールなどのビス〔（ポリ）ヒドロキシフェニル〕アルカン類、（III）トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）-3, 4-ジヒドロキシフェニルメタンなどのトリス（ヒドロキシフェニル）メタン類又はそのメチル置換体、（IV）ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス（5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス

(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(3-シクロヘキシル-2-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン、ビス(5-シクロヘキシル-2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-4-ヒドロキシフェニルメタンなどの、ビス(シクロヘキシルヒドロキシフェニル)(ヒドロキシフェニル)メタン類又はそのメチル置換体、(V)フェノール、p-メトキシフェノール、ジメチルフェノール、ヒドロキノン、ナフトール、ピロカテコール、ピロガロール、ピロガロールモノメチルエーテル、ピロガロール-1, 3-ジメチルエーテル、没食子酸、アニリン、p-アミノジフェニルアミン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノンなどの水酸基又はアミノ基をもつ化合物、(VI)ノボラック、ピロガロールアセトン樹脂、p-ヒドロキシスチレンのホモポリマー又はこれと共重合しうるモノマーとの共重合体などとナフトキノン-1, 2-ジアジド-5-スルホン酸又はナフトキノン-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸、オルトアントラキノンジアジドスルホン酸などのキノンジアジド基含有スルホン酸との完全エステル化合物、部分エステル化合物、アミド化合物又は部分アミド化合物などを挙げることができる。

【0020】本発明の組成物においては、(C)成分として、前記のキノンジアジド基含有化合物を一種単独で含有してもよいし、2種以上を含有してもよい。また、この(C)成分は、前記(A)成分のノボラック樹脂100重量部に対し、5~100重量部、好ましくは10~50重量部の範囲で配合するのが望ましい。この配合量が5重量部未満ではパターンに忠実な画像が得られず、転写性が低下する。一方、100重量%を超えるとレジストの感度の低下が著しく好ましくない。

【0021】(D)溶剤；本発明の厚膜用ポジ型フォトレジストは、ノボラック樹脂(A)、アクリル樹脂

(B)及び感光剤としての(C)キノンジアジド基含有化合物を適当な溶剤(D)に溶解して、溶液の形で用いるのが好ましい。

【0022】このような溶剤(D)の例としては、エチ

レングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールジアルキルエーテル類、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトンなどのケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ジオキサンのような環式エーテル類及び、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、蟻酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等のエステル類を挙げることができる。これらは一種単独で用いてもよいし、また2種以上混合して用いてもよい。これらの溶剤の使用量は、得られるポジ型フォトレジスト組成物をスピコート法を用いて20 μ m以上の膜厚を得るためには固形分濃度が、30重量%から65重量%になる範囲が好ましい。固形分濃度が30重量%未満の場合は、パンプ形成用材料に好適な20 μ m以上の膜厚を得ることが困難であり、65重量%を越えると組成物の流動性が著しく悪化し、取り扱いが困難な上、スピコート法では、均一なレジストフィルムが得られにくい。

【0023】その他の成分；本発明の組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で必要に応じて界面活性剤を配合することもできる。界面活性剤としては、例えばBM-1000、BM-1100 (BM ケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431 (住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145 (旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428 (東レシリコン(株)製)などの名称で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の使用量は、ノボラック樹脂(A)100重量部に対して好

ましくは5重量部以下である。

【0024】本発明の組成物には、基板との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。使用される接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が有効である。ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味し、具体例としてはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどを挙げることができる。その配合量は、ノボラック樹脂(A)100重量部当たり20重量部以下が好ましい。

【0025】また、本発明の組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうために、酢酸、プロピオン酸、*n*-酪酸、*iso*-酪酸、*n*-吉草酸、*iso*-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシけい皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリット、グリセリントリス無水トリメリットなどの酸無水物を添加することもできる。さらに、*N*-メチルホルムアミド、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチルホルムアニリド、*N*-メチルアセトアミド、*N*、*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、

フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒を添加することもできる。

【0026】上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法に応じて調整することができ、組成物を均一に混合させることができれば特に限定されるものではないが、得られる組成物に対して60重量%以下、好ましくは40重量%以下である。

【0027】さらに、本発明の組成物には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもできる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げることができる。これらの添加剤は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲、好ましくは、得られる組成物に対して、50重量%以下である。

【0028】本発明の組成物の調製は、充填材、顔料を添加しない場合には、通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材、顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させればよい。また、必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

【0029】用途；本発明の組成物は厚膜用として好適であるが、その利用範囲はこれに限定されず、例えば銅、クロム、鉄、ガラス基板等各種基板のエッチング時の保護膜や半導体製造用レジストとしても使用することができる。本発明の組成物を20 μ m以上の膜厚のレジストフィルムとしたパンプの形成は次のようにして行われる。

【0030】(1) 塗膜の形成：上述したように調製した組成物の溶液を所定の配線パターンを有する基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。被処理基板上への塗布方法としては、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アブリケーター法などの方法を採用することができる。本発明の組成物の塗膜のブレバーク条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は70~130℃で、好ましくは80~120℃で、2~60分間程度である。

【0031】(2) 放射線照射：得られた塗膜に所定のパターンのマスクを介して、波長が300～500nmの紫外線または可視光線を照射することにより、パンプを形成する配線パターン部分のみを露光させる。これらの放射線の線源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。ここで放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。

【0032】放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100～2000mJ/cm²である。

(3) 現像：放射線照射後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去し、放射線未照射部分のみ残存させる。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

【0033】現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常1～30分間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでも良い。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンなどを用いて風乾させたり、オープン中で乾燥させる。

【0034】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。また、特にことわりの無い限り、部は重量部、%は重量%を示す。

<ノボラック樹脂(A)の合成>

合成例1

m-クレゾールとp-クレゾールを重量比40：60の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合してクレゾールノボラック樹脂を得た。この樹脂に対して分別処理を施し、低分子領域をカットして重量平均分子量15000のノボラック樹脂を得た。この樹脂をノボラック樹脂A1とする。

【0035】合成例2

m-クレゾールと3, 5-キシレノールを重量比60：40の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合して重量平均分子量8000のノボラック樹脂を得た。この樹脂をノボラック樹脂A2とする。

合成例3

m-クレゾールとp-クレゾールと3, 5-キシレノールを重量比50：30：20の割合で混合し、これにホルマリンを加え、シュウ酸触媒を用いて常法により縮合して重量平均分子量9500のノボラック樹脂を得た。この樹脂をノボラック樹脂A3とする。

<アクリル樹脂(B)の合成>

【0036】合成例4

ドライアイス/メタノール還流器と温度計の付いたフラスコを窒素置換した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0g、溶媒として2-ヒドロキシプロピオン酸エチルを225g仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続き、2-ヒドロキシエチルメタクリレート75.0g、n-ブチルアクリレート60.0g、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート15.0gを仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。その後、溶液の温度を80℃に上昇させ、この温度で4時間重合を行なった。その後、室温まで放冷し、フラスコ内を空気で置換した後、p-メトキシフェノール150mgを加えた。反応生成物を多量のメタノールに滴下してアクリル樹脂を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解-凝固操作を計3回行った後、得られた凝固物を40℃で48時間真空乾燥し、アクリル樹脂B1を得た。

【0037】合成例5

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルメタクリレート75.0g、n-ブチルアクリレート60.0g、4-イソプロペニルフェノール15.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂B2を得た。

合成例6

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート40.0g、メチルメタクリレート80.0g、メタクリル酸30.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂B3を得た。

【0038】合成例7

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート30.0g、スチレン90.0g、アクリル酸30.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂B4を得た。

合成例8

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート75.0g、n-ブチルアクリレート75.0gを用

いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂b1を得た。

【0039】合成例9

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート150.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂b2を得た。

合成例10

原料モノマーとして、ジシクロペンタニルメタクリレート45.0g、n-ブチルアクリレート90.0g、n-ブチルアクリレート90.0gおよびメタクリル酸15.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂b3を得た。

【0040】合成例11

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート75.0g、メタクリル酸15.0g、n-ブチルアクリレート50.0gおよび4-イソプロペニルフェノール10.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂B5を得た。

合成例12

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート110.0g、n-ブチルメタクリレート15.0g、メタクリル酸25.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂B6を得た。

合成例13

原料モノマーとして、2-ヒドロキシエチルアクリレート30.0g、n-メチルメタクリレート30.0g、メタクリル酸90.0gを用いた以外は合成例4と同様の操作によりアクリル樹脂b4を得た。

【0041】実施例1

(1) 組成物の調製

ノブラック樹脂(A1)100部、感光剤(C)として4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ジフェノール1molとナフトキノン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド1.5molとのエステル化反応生成物20部、界面活性剤としてSF-8428(東レシリコン(株)社製)0.05部、アクリル樹脂(B1)20部を2-ヒドロキシプロピオン酸エチル75部、エチルエトキシプロピオネート75部の混合溶剤に溶解した後、このものを孔径40μmのメンブレンフィルターを用いてろ過し、固形分48重量%のポジ型フォトレジスト組成物を調製した。組成を表1に要約して示す。該組成物を用いて下記に示す特性評価を行った。結果を表2に示した。

【0042】(2) 特性の評価

①相溶性

前記ポジレジスト組成物を室温にて24時間混合、攪拌し、攪拌直後及び攪拌後24時間経過後の溶解状態を目視にて観察した。分散状態を下記の評価基準で判定した。

○：24時間攪拌後に組成物が、均一に分散することが目視で確認された。

△：24時間攪拌後に組成物が、均一に分散するが長時間静置により相分離した。

×：24時間攪拌後に組成物が、均一に分散していない。

②塗布性

4インチのシリコンウェーハ上にスピナーを用いて、前記ポジ型フォトレジスト組成物を1200rpmにて10秒間塗布した後、100℃で5分間ホットプレート上で加熱した。形成されたフィルム面を目視で観察し、塗布性を下記の評価基準で判定した。

○：得られた塗膜にムラがなく均一である。

×：得られた塗膜にピンホールやはじき等のムラがある。

【0043】③解像性

4インチのシリコンウェーハ上にスピナーを用いて、前記ポジ型フォトレジスト組成物を1200rpmにて10秒間塗布した後、100℃で5分間ホットプレート上で、引き続き100℃で30分間温風循環式乾燥機でプレバークして、膜厚約50μmの塗膜を形成した。次に、解像度測定用のパターンマスクを介して、超高圧水銀灯(ウシオ製USH-250D)を用いて一枚の塗布基板を3分割し、それぞれを500mJ/cm²、750mJ/cm²、1000mJ/cm²の紫外線に露光した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38%水溶液で現像した。この後、流水洗浄し、窒素ブローしてパターン状硬化物を得た。これを光学顕微鏡で観察し、50μm角のホールパターンが上記いずれかの露光量で解像している場合を『○』、解像していない場合を『×』とした。

【0044】④耐メッキ液性

③で得られたパターン状硬化物を有する基板を試験体として下記の2種のメッキ液に規定時間浸漬し、流水洗浄し、被処理試験体を得た。なお、メッキ液としては電解硫酸銅メッキ液(A)およびピロリン酸銅メッキ液(B)を用いた。被処理試験体を光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡で観察し、パターン状硬化物の状態を観察し、メッキ液耐性を下記の基準で評価した。結果を表2に示す。

○：パターン状硬化物の状態に特に変化が無く良好

×：パターン状硬化物にクラックや変形が発生

【0045】

(電解硫酸銅メッキ液(A)の仕様と試験条件)

| | | |
|----------|---|-----------|
| 硫酸 | : | 200g/L |
| 硫酸銅五水和物 | : | 70g/L |
| 塩酸(12規定) | : | 50mg/L |
| 水 | : | 全体が1Lになる量 |
| pH | : | 1以下 |
| 浸漬温度 | : | 40℃ |

15

浸漬時間 : 60分
 (電解ピロリン酸銅液 (B) の仕様と試験条件)
 ピロリン酸銅三水和物 : 90 g/L
 ピロリン酸カリウム : 375 g/L
 アンモニア (比重0.9) : 3 mL/L
 水 : 全体が1 Lになる量
 pH : 8.6
 浸漬温度 : 50℃
 浸漬時間 : 50分
 (トリポリリン酸を添加することで、pHを調整した。)

【0046】⑤剥離性

③で得られたパターン状硬化物を有する基板を試験体として室温にて攪拌中の剥離液〔0.5 wt% テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのジメチルスルフォキシド溶液 (1.5 wt% 含水)〕に5分間浸漬した後、流水洗浄してパターン状硬化物を剥離し、目視観察あるいは光学顕微鏡で観察し下記の基準で評価した。結果を表2に示す。

○：パターン状硬化物の残渣が認められない。

×：パターン状硬化物の残渣が認められた。

20

*

16

*【0047】実施例2～12および比較例1～6

ノボラック樹脂 (A1) とアクリル樹脂 (B1) の一方又は双方の代わりに表1に示したノボラック樹脂及び/又はアクリル樹脂を用いた以外は実施例1と同様にし、レジスト組成物を調製した。次いで各組成物を用いて実施例1と同様にして特性の評価を行なった。評価結果を表2に示した。

実施例13

10 溶剤として用いる2-ヒドロキシプロピオン酸エチルの量を210部に、エチルエトキシプロピオネートの量を210部に変更した以外は実施例1と同様にし、固形分濃度25重量%のポジ型レジスト組成物を得た。該組成物を4インチのシリコンウエハー上にスピナーを用いて、1200rpmにて10秒間塗布した後、100℃で5分間ホットプレート上で、引き続き100℃で30分間温風循環式乾燥機でプレバークしたところ、膜厚8μmの塗膜が得られ、バンプ形成に好適な20μm以上の膜厚は得られなかった。

【0048】

【表1】

| | | ポリアック樹脂 (A) | アクリル樹脂 (B) | 固形分濃度 (重量%) |
|-------------|----|-------------|------------|----------------|
| 実 施 例 | 1 | A 1 100部 | B 1 20部 | 48 |
| | 2 | A 2 100部 | B 2 30部 | 50 |
| | 3 | A 3 100部 | B 3 20部 | 48 |
| | 4 | A 1 100部 | B 4 30部 | 50 |
| | 5 | A 2 100部 | B 1 30部 | 50 |
| | 6 | A 2 100部 | B 3 40部 | 52 |
| | 7 | A 2 100部 | B 3 30部 | 50 |
| | 8 | A 3 100部 | B 4 20部 | 48 |
| | 9 | A 3 100部 | B 4 10部 | 46 |
| | 10 | A 3 100部 | B 1 40部 | 52 |
| | 11 | A 2 100部 | B 5 30部 | 50 |
| | 12 | A 2 100部 | B 6 30部 | 50 |
| 比 較 例 | 1 | A 1 100部 | 無添加 | 44 |
| | 2 | A 2 100部 | b 1 30部 | 50 |
| | 3 | A 2 100部 | b 2 30部 | 50 |
| | 4 | A 3 100部 | b 3 30部 | 50 |
| | 5 | A 1 100部 | b 1 30部 | 50 |
| | 6 | A 1 100部 | b 4 30部 | 50 |

【0049】

【表2】

| | | 相溶性 | 塗布性 | 解像性 | 耐メッキ液性 メッキ液(A)/(B) | 剥離性 |
|-------------|----|-----|-----|-----|-----------------------|-----|
| 実 施 例 | 1 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 2 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 3 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 4 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 5 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 6 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 7 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 8 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 9 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 10 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 11 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| | 12 | ○ | ○ | ○ | ○/○ | ○ |
| 比 較 例 | 1 | ○ | ○ | ○ | ×/× | ○ |
| | 2 | △ | × | × | ○/× | ○ |
| | 3 | ○ | ○ | × | ×/× | × |
| | 4 | × | × | — | — | — |
| | 5 | △ | × | × | ○/× | ○ |
| | 6 | △ | × | ×* | — | — |

注) * パターン膨潤、剥がれ著しい。

【0050】

【発明の効果】本発明のポジ型フォトリソレジスト組成物は、現像時の基板との密着性と耐メッキ液性が良好である上に、メッキ液による濡れ性、アルカリ現像液による現*

* 像性、レジスト未露光部の基板からの剥離性に優れ、20 μ m以上の厚膜で十分な解像度を示す。そのため、パンプ形成用材料として好適な厚膜形成に適する。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地二丁目11番24号 日本合 40
成ゴム株式会社内